

Supplementary page

for Patent Specification 683 927 Class 46a⁶ Group 7

The patent applicant has listed the following persons as inventors:

Dr. Otto Roelen in Oberhausen-Holten and
Dr. Paul Schaller in Oberhausen-Sterkrade

GERMAN REICH

ISSUED ON
NOVEMBER 18, 1939

**PATENT OFFICE OF THE GERMAN REICH
PATENT SPECIFICATION**

No. 683 927
CLASS 46a⁶ GROUP 7
R95714 IVd/46a⁶

Ruhrchemie AG (Stock Corporation) in Oberhausen-Holten
Diesel Fuel

Patented in the German Reich effective March 5, 1936
Granting of patent announced on October 26, 1939

Until now, it has been impossible to replace diesel oils used to operate diesel motors with distillation products from carbon-containing materials such as hard coal or brown coal, since it is generally impossible to get these materials to ignite in a diesel engine. Distillation products from hard coal or brown coal tar can be used only in diesel engines having a particularly high compression. It has been proposed already to mix tar oils such as hard coal tar oils with gas oil; however, such tests did not produce satisfactory results. First of all, the asphalt-like and resin-like components dissolved in the hard coal tar oil did produce carbon-like deposits in the combustion volume of the diesel engine and, secondly, the ignition properties of such a fuel mixture were not satisfactory. The added gas oil did indeed improve the ignition capability of the mixtures to such an extent that there actually occurred an ignition in the diesel motor; however, the effect of the ignition delay that is an inherent property of gas oil was not sufficient in a mixture with tar oils and the mixture injected into the diesel motor did exhibit an extraordinarily short fuel burn-out time. The abrupt pressure increase caused by the high combustion velocity of the mixture is the reason for the strong knocking sound made by the diesel motor when using such fuels that are difficult to ignite.

It is known that the medium and heavy oils that exhibit a boiling range of between approx. 200 °C and 320 °C and are obtained in a catalytic reaction of carbon oxide and hydrogen to form synthetic hydrocarbons can be used to operate diesel motors. These oils are characterized by a high ignition power and their behavior in motors is extremely similar to the gas oils used so-far in diesel engines. However, they cannot be used in conventional diesel motors, since their supply jets that are made non-adjustable for practical reasons are set to a specific gravity of approx. 0.86 - 0.87 exhibited by conventional gas oils, while the medium and heavy oils obtained by reacting CO and H₂ have a specific gravity of between 0.77 and 0.78. Since the combustion characteristics of the above-mentioned medium and heavy oils are extremely similar to those of gas oils, it was considered safe to assume that mixtures of tar oils with the above-described synthetic oil would lead to the same unsatisfactory results as mixtures of tar oils with the gas oil.

It was surprising to find, however that tar oils /illegible/ such as hard coal tar oils and brown coal tar oils /illegible/, shale oils or wood tar obtained with the high-temperature or low-temperature coking of carbon-containing bituminous /illegible/ materials such as hard coal, brown coal, /illegible/, wood or peat can be improved by adding the synthetic oil in such a manner that one obtains a fuel that is suitable to operate diesel motors. In that regard, components of paraffinic hydrocarbons that boil at temperatures above 200° and are obtained from a catalytic hydration of carbon oxide at a regular or almost unchanged pressure, have proved to be particularly suited for that purpose.

For the process in accordance with the invention, it is particularly advantageous that a mixing of the two components does not only improve the motor-related properties of the mixture, but also achieves a simultaneous refining of the components with less hydrogen. As is known, the added synthetic paraffin hydrocarbons remove those components from the low-hydrogen hydrocarbons that lead to carbon deposits in the diesel motor. The removed materials are easy to separate from the oil mixture, in which case it is advantageous that the refining agent, i.e., the synthetic hydrocarbons, remain in the hydrocarbons with a low hydrogen content and are also burnt in the diesel motor. Accordingly and with the adding of these synthetic paraffin hydrocarbons, it is thus possible to directly use the raw tar oils without using the much costlier distillation products.

The oil mixture and the deposits can be treated with caustic solution and then with active earth, or possibly only with active earth.

When using an oil with a specific gravity of approx. 1, a mixing with a synthetic hydrocarbon exhibiting a specific gravity of approx. 0.75 will produce a mixture with a uniform specific gravity of between approx. 0.84 and 0.86, i.e., like the diesel oils used so-far.

The favorable effect on the pour-point is also of a great significance. For example: While the tar oils have a very low pour-point and the synthetic paraffin hydrocarbons used in accordance with the process exhibit a high pour-point, the diesel oil obtained by mixing the two components exhibits a normal pour-point of "minus 20°".

With the use of the process in accordance with the invention, the use of high-boiling oils ??? obtained from a carbon oxide hydration at a regular or only little deviating pressure experiences an improvement with the adding of tar oils, since it is possible to adjust their specific gravity values that can be substantially lower than those of the commercially available diesel oils. This fact is of a great practical significance, since the supply jets of the diesel motor are set for a certain specific gravity that is exhibited by the gas oils used until now and can basically not be adjusted. Only the adding of tar oils in accordance with the invention makes the highest-boiling oils from the Fischer-Gasoline Synthesis suitable for diesel motors in general use, in which case special attention must be given to the fact that this can be achieved with materials, for which it has so-far been impossible to demonstrate their proper use to operate a diesel motor.

The process shall now be explained in more detail with the help of the following example.

Example

A quantity of 75 parts by weight of a crude heating oil that consists of hard coal tar with a specific gravity of 1.09 and cannot be brought to ignite in a diesel motor, is thoroughly mixed at a regular temperature a quantity of 100 parts by weight of a paraffinic oil that is obtained from carbonoxide and hydrogen, has a specific gravity of 0.76, begins to boil at approx. 200° and has a pour-point of $\pm 0^\circ$. In that process are separated black and insoluble substances and liquid contaminants from the hard coal tar oil. The oil mixture is initially treated at a slightly higher temperature with a 30% soda lye and then with active earth. After a filtration, one obtains 170 parts by weight of a clear and stable diesel oil exhibiting a specific gravity of 0.85. This diesel oil is characterized by a very good ignition power and by an excellent pour-point of "minus 20°".

PATENT CLAIM:

The use as a diesel fuel of mixtures of oils and tar oils that boil at temperatures above 200° and are obtained from carbon monoxide and hydrogen at a regular, slightly higher or slightly lower pressure.

Ergänzungsblatt

zur Patentschrift 683 927 Klasse 46a⁶ Gruppe 7

Von Patentsucher sind als die Erfinder angegeben worden:
Dr.Otto Roelen in Oberhausen-Holten und
Dr.Paul Schaller in Oberhausen-Sterkrade.

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM
18. NOVEMBER 1939

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 683 927

KLASSE 46a⁶ GRUPPE 7

R 95714 IVd/46 a⁶

Ruhrchemie Akt.-Ges. in Oberhausen-Holten

Dieseltreibstoff

Patentiert im Deutschen Reiche vom 5. März 1936 ab

Patenterteilung bekanntgemacht am 26. Oktober 1939

Es ist bislang nicht gelungen, die für den Betrieb von Dieselmotoren verwendeten Gasöle durch Destillationsprodukte kohlenstoffhaltiger Materialien, wie Stein- oder Braunkohlen, zu ersetzen, da es im allgemeinen nicht gelingt, diese Stoffe im Dieselmotor zur Zündung zu bringen. Lediglich in besonders hochkomprimierenden Dieselmotoren lassen sich Destillationsprodukte von Stein- oder Braunkohlenteer verwenden. Man hat auch schon vorgeschlagen, Teeröle, z. B. Steinkohlenteeröl, mit Gasöl zu mischen, aber auch diese Versuche führten zu keinem befriedigenden Ergebnis. Einerseits verursachten die im Steinkohlenteeröl gelösten asphalt- und harzartigen Bestandteile im Verbrennungsraum des Dieselmotors kohlige Ablagerungen, andererseits sind die Zündeigenschaften eines solchen Treibstoffgemisches nicht befriedigend. Das zugesetzte Gasöl verbessert zwar die Zündwilligkeit der Gemische so weitgehend, daß im Dieselmotor eine Zündung erfolgt, jedoch wirkt sich der dem Gasöl eigene Zündverzug bei Verwendung des Gasöls in Mischung mit Teerölen nicht genügend aus, so daß das in den Dieselmotor eingespritzte Gemisch eine außerordentlich kurze Durchbrennzeit aufweist. Die durch die hohe Verbrennungsgeschwindigkeit des Gemisches bedingte schroffe Drucksteigerung ist die Ursache für das starke Klopfen beim

Dieselmotorbetrieb mit derart schwer entzündbaren Brennstoffen.

Es ist bekannt, daß die bei der katalytischen Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff zu synthetischen Kohlenwasserstoffen erhaltenen Mittel- und Schweröle im Siedebereich von etwa 200 bis 320° für den Betrieb von Dieselmotoren geeignet sind. Diese Öle zeichnen sich durch eine große Zündwilligkeit aus und sind in ihrem motorischen Verhalten den bislang für Dieselmotoren verwendeten Gasölen außerordentlich ähnlich. Für die Verwendung in den üblichen Dieselmotoren kommen sie jedoch nicht in Betracht, da die Zuführungsdüsen derselben, die aus praktischen Gründen unregulierbar sind, auf das etwa 0,86 bis 0,87 betragende spezifische Gewicht der üblichen Gasöle abgestellt sind, während das spezifische Gewicht der durch Umsetzung von CO und H₂ erhaltenen Mittel- und Schweröle etwa 0,77 bis 0,78 beträgt. Da sich im übrigen jedoch die genannten Mittel- und Schweröle den Gasölen in ihren Verbrennungseigenschaften außerordentlich ähneln, so hätte man des weiteren vermuten sollen, daß auch Gemische von Teerölen mit dem vorgenannten synthetischen Öl zu den gleichen unbefriedigenden Ergebnissen wie die Gemische von Teerölen mit Gasölen führen würden.

BEST AVAILABLE COPY

Überraschenderweise zeigte es sich aber, daß die bei der Hoch- oder Tieftemperaturverkokung kohlenstoffhaltiger bituminöser Materialien, wie Steinkohle, Braunkohle, Schiefer, Holz oder Torf, erhaltenen Teeröle, Steinkohlen-, Braunkohlenteeröle, Schieferöle, Schieferöle oder Holzteer, durch Zugabe des synthetischen Öls derart verbessert werden, daß ein für den Betrieb von Dieselmotoren geeigneter Treibstoff entsteht. Die oberhalb 200° siedenden Anteile der bei der katalytischen Hydrierung des Kohlenoxyds bei gewöhnlichem oder wenig verändertem Druck erhaltenen paraffinischen Kohlenwasserstoffe haben sich für diesen Zweck als besonders geeignet erwiesen.

Es ist für das Verfahren gemäß der Erfindung von besonderem Vorteil, daß beim Vermischen der beiden Komponenten neben der Verbesserung der motorischen Eigenschaften des Gemisches gleichzeitig eine Refination der wasserstoffärmeren Komponente eintritt. So fallen, wie dies auch bekannt ist, die zugesetzten synthetischen Paraffinkohlenwasserstoffe aus den wasserstoffarmen Kohlenwasserstoffen die im Dieselmotor zu Kohleabscheidungen führenden Bestandteile aus. Die abgeschiedenen Stoffe können in einfacher Weise von dem Ölgemisch getrennt werden, wobei es vorteilhaft ist, daß das Refinationsmittel, nämlich die synthetischen Paraffinkohlenwasserstoffe, in den wasserstoffarmen Kohlenwasserstoffen verbleiben und im Dieselmotor mitverbrannt werden. Durch den Zusatz dieser synthetischen Paraffinkohlenwasserstoffe ist es also möglich, daß man direkt die rohen Teeröle verwenden kann und nicht von den viel kostspieligeren Destillationsprodukten ausgehen muß.

Das Ölgemisch mitsamt den Ausscheidungen kann mit Lauge und anschließend mit Bleicherde, gegebenenfalls auch nur mit letzterer, behandelt werden.

Bei Anwendung eines Öls von einem spezifischen Gewicht in der Nähe von 1 wird durch Vermischen mit einem synthetischen Kohlenwasserstofföl, welches ein spezifisches Gewicht von rund 0,75 aufweist, ein Gemisch erhalten, welches ein gleiches spezifisches Gewicht von etwa 0,84 bis 0,86 wie die bisher verwendeten Dieselöle aufweist.

Wesentlich ist auch die günstige Beeinflussung des Stockpunktes. Während z. B. die Teeröle einen sehr niedrigen und die verfahrensgemäß angewandten synthetischen Paraffinkohlenwasserstoffe einen hohen Stockpunkt haben, zeigt das durch Vermischen

der beiden Komponenten gewonnene Dieselöl einen für Dieselöle normalen Stockpunkt von beispielsweise minus 20°.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren erfährt die Verwendung der hochsiedenden Öle aus der bei gewöhnlichem oder nur wenig von diesem abweichendem Druck durchgeführten Kohlenoxydhydrierung durch die Zugabe von Teerölen an sich eine Verbesserung, da das spezifische Gewicht derselben, das wesentlich unter demjenigen der handelsüblichen Dieselöle liegt, beliebig einregelbar ist. Dieser Tatsache kommt große praktische Bedeutung zu, da die Zuführungsdüsen des Dieselmotors auf ein bestimmtes spezifisches Gewicht des bisher verwandten Gasöls abgestellt und an sich unregulierbar sind. Erst durch die erfindungsgemäße Zugabe von Teerölen werden die hochsiedenden Öle der Fischer-Benzinsynthese für die allgemein verwandten Dieselmotoren zugänglich, wobei besonders zu beachten ist, daß dies mit Hilfe von Stoffen erreicht wird, deren einwandfreie Verwendungsmöglichkeit für den Dieselmotorenbetrieb bisher nicht nachgewiesen ist.

Das Verfahren sei an Hand des nachfolgenden Beispiels näher erläutert.

Beispiel

75 Gewichtsteile rohes Heizöl aus Steinkohlenteer mit dem spezifischen Gewicht 1,09, welches im Dieselmotor nicht zur Zündung zu bringen ist, werden mit 100 Gewichtsteilen eines aus Kohlenoxyd und Wasserstoff gewonnenen paraffinischen Öls vom spezifischen Gewicht 0,76 mit einem Siedebeginn von etwa 200° und einem Stockpunkt von $\pm 0^\circ$ bei gewöhnlicher Temperatur gründlich gemischt. Dabei scheiden sich schwarze unlösliche Stoffe und flüssige Verunreinigungen aus dem Steinkohlenteeröl ab. Das Ölgemisch wird bei etwas erhöhter Temperatur zunächst mit 30%iger Natronlauge und dann mit Bleicherde behandelt. Nach dem Filtrieren erhält man 170 Gewichtsteile eines klaren und beständigen Dieselöls mit dem spezifischen Gewicht 0,85. Dieses Dieselöl zeichnet sich durch eine sehr gute Zündwilligkeit und durch einen vorzüglichen Stockpunkt, der bei minus 20° liegt, aus.

PATENTANSPRUCH:

Die Verwendung von Gemischen aus den über 200° siedenden, aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei gewöhnlichem, etwas erhöhtem oder erniedrigtem Druck gewonnenen Ölen und Teerölen als Dieseltreibstoff.

THIS PAGE BLANK (USPTO) ✓